



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

att. #5 3956
GROUP 1700
MAY 08 2003
RECEIVED

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月29日

出願番号
Application Number:

特願2000-258688

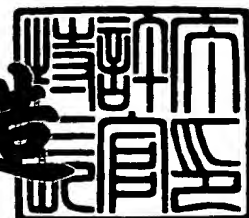
出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037717

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF835494

【提出日】 平成12年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/09 501
B41C 1/055 501

【発明の名称】 平版印刷版

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 遠藤 正

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800463

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理をしてなるアルミニウム支持体上に、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる平版印刷版であって、

該アルカリエッチング処理におけるアルカリエッチング量が $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ であり、かつ、支持体表面の凸部分上の該感光層の膜厚のうち薄い方から 10 % 以内にあるものの平均が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版に関し、特に、レーザ光の光熱変換によってアルカリ可溶化する感光層を有するポジ型平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版することが可能となりつつある。

例えば、感光層中で光熱変換を起こすことによって感光層のアルカリ可溶化によってポジ画像を形成する、いわゆるポジ型サーマルタイプの平版印刷版においては、レーザ光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こす。

【0003】

ここで、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体を用いた平版印刷版においては、支持体の熱伝導率が感光層に比べ極めて高いため、感光層と支持体との界面付近で発生した熱は、画像形成反応（アルカリ可溶化反応）が十分進行する前に支持体内部に移動してしまう。その結果、感光層支持体界面付

近では、感光層の現像液に対する溶解性が不十分となり、本来、非画像部となるべき部分に残膜が発生しやすい。したがって、感度の高い現像液を使用する必要があるが、それにより本来、画像部となるべき部分に画像抜けが発生しやすくなる。即ち、現像時の電導度で示される現像液感度が多少変動するだけで容易に現像不良が起こり、従来使用されているコンベンショナルPS版システムに比べて現像ラチチュードが大幅に狭いという問題を本質的に抱えている。この問題に対処するため、ポジ型サーマルタイプの平版印刷版について感光層支持体界面付近における感光層の現像性を向上させるための手法が種々検討されているが、未だ満足なレベルには至っていない。

【0004】

また、加熱によりアルカリ可溶化する感光層が何らかの原因で損傷すると、本来画像部となる部分でも、現像液に溶解しやすくなってしまふ。つまり実用上非常に傷付きやすい印刷版になってしまっている。このため、印刷版のハンドリング時のぶつかり、合紙での微妙な擦れ、版面への指の接触等の些細な接触によってもキズ状の画像抜けが発生してしまうので、非常に取り扱いが難しいのが現状である。

【0005】

特に、ポジ型サーマルタイプの平版印刷版において、感光層のレーザ露光によるアルカリ可溶化の程度があまり大きくない場合には、現像時に画像の明確なディスクリミネーションを得る目的で難溶層を感光層の最上層として設けるとときがあるが、このときには難溶層以外の部分はアルカリに溶解しうるので、上述した現像ラチチュードの狭さおよびキズ状の画像抜けが特に問題となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、現像液の感度が変動しても現像不良になりにくい広い現像ラチチュードを持ち、かつ、キズ状の画像抜けが発生しにくく通常作業での取り扱いが容易なサーマルタイプのポジ型平版印刷版を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。

即ち、本発明は、アルミニウム板に粗面化处理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理をしてなるアルミニウム支持体上に、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる平版印刷版であって

、
該アルカリエッチング処理におけるアルカリエッチング量が $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ であり、かつ、支持体表面の凸部分上の該感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする平版印刷版を提供する。

【0008】

これは、粗面化後のアルカリエッチング量を上記の範囲にすることによって、支持体表面の凸部分を丸くし、滑らかにして現像時の残膜をなくすようにすることで現像性を向上させるとともに、この支持体上に感光層を設ける際、支持体表面の凸部分上の感光層の薄い部分の膜厚を上記の範囲にすることによって、感光層上方からの圧力に対して感光層内の応力を分散し、感光層の破壊を防いでいると考えられる。

【0009】

アルカリエッチング量が 0.5 g/m^2 よりも少なかったり、支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $0.2 \mu\text{m}$ よりも薄かったりすると、現像液感が高い場合に容易に膜ベリが起こり着肉不良が生じてしまう場合があり、また、耐キズ性に大きく劣る場合がある。

一方、アルカリエッチング量が 4 g/m^2 よりも多いと、支持体の凹凸が大幅に減少するため、感光層のアンカー効果が低下し、感光層が容易にはく離してしまい、高液感の現像性に劣る場合があり、また、耐キズ性にも劣る場合がある。また、支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $2 \mu\text{m}$ よりも厚いと、感光層全体がアルカリ可溶化するのに必要なエネルギーの量が多くなるため、現像時の残膜が極めて発生しやすくなり、結果として現像ラチチュードが狭くなってしまう。

【0010】

以上のように本発明の平版印刷版によって、現像ラチチュードを拡大し、かつ、傷が付きにくくすることができる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

〔アルミニウム支持体〕

＜アルミニウム板（圧延アルミ）＞

本発明の平版印刷版に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートされまたは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を用いることもできる。更に、特公昭 4 8 - 1 8 3 2 7 号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。

【 0 0 1 2 】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は 1 0 質量％以下である。

【 0 0 1 3 】

本発明においては、純アルミニウム板を用いるのが好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材もの、例えば、J I S A 1 0 5 0、J I S A 1 1 0 0、J I S A 3 0 0 5、J I S A 3 0 0 4、国際登録合金 3 1 0 3 A 等のアルミニウム合金板を適宜利用することができる。また、アルミニウム板の製造方法は、連続鋳造方式および D C 鋳造方式のいずれでもよく、D C 鋳造方式の中間焼鈍や、均熱処理を省略したアルミニウム板も用いる

ことができる。最終圧延においては、積層圧延や転写等により凹凸を付けたアルミニウム板を用いることもできる。また、本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の平版印刷版に用いられるアルミニウム支持体は、上記アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理をして得られるが、このアルミニウム支持体の製造工程には、粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理以外の各種の工程が含まれていてもよい。

【 0 0 1 5 】

＜粗面化処理（砂目立て処理）＞

上記アルミニウム板は、より好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせて用いることができる。

【 0 0 1 6 】

中でも、本発明に好適に用いられる砂目表面を作る方法は、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法である。好ましい電流密度は、陽極時電気量 $50 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ である。更に具体的には、例えば、0.1～50質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度 $100 \sim 400 \text{ C/dm}^2$ の条件で直流または交流を用いて行われる。電気化学的粗面化によれば、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層と基板との密着性を向上させる上でも好適である。

【 0 0 1 7 】

この粗面化により、平均直径約 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ のクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に $30 \sim 100\%$ の面積率で生成することができる。設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷力を向上する作用を有する。電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、JIS B 0601-1994 に準拠してカットオフ値 0.8 mm 、評価長さ 3.0 mm で測定した算術平均粗さ (R_a) が、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0018】

＜アルカリエッチング処理＞

このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、アルカリにより化学的にエッチングされる。

本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。

アルカリエッチング処理の条件は、 Al の溶解量が $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ となるような条件であれば、特に限定されないが、アルカリの濃度は $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量%であるのがより好ましく、また、アルカリの温度は $20 \sim 100^\circ\text{C}$ であるのが好ましく、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であるのがより好ましい。

【0019】

アルカリエッチング処理におけるアルカリエッチング量は、 $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.7 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。

粗面化後のアルカリエッチング量を上記の範囲にして、支持体表面の凸部分を丸くし滑らかにすると、着肉不良や現像時の残膜の発生の問題がなく、現像性に優れた平版印刷版となる。以下、詳細に説明する。

【0020】

アルカリエッチング量が 0.5 g/m^2 よりも少ないと、粗面化により生じた支持体表面の凸部分がシャープな形状を保つ。このようなシャープな凸部分においては、感光層を形成した場合に感光層の膜厚の薄い部分が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度と薄くなってしまう。凸部分の感光層の膜厚が薄いと、現像液感が高い場合に、現像液による感光層の浸食により、現像液がアルカリ易溶性の中間層に達しやすくなり、中間層が溶解されて感光層が除去され、本来、画像部となるべき部分に画像抜けが発生しやすくなる。即ち、容易に膜ベリが起こり、着肉不良が生じてしまう場合がある。

また、版面への接触により傷が生じた場合も、同様に、現像液がアルカリ易溶性の中間層に達しやすくなり、画像抜けが発生しやすくなる。

これらを防止するために、シャープな凸部分の感光層の膜厚を厚くしようとすると、感光層全体の膜厚を厚くする必要があり、現像時の残膜が極めて発生しやすくなる。

【0021】

特に、感光層の最上層として難溶層を設けている場合は、シャープな凸部分の先端が難溶層の中に潜り込んで、その部分の難溶層の厚さが薄くなることもあり、難溶層が現像液によりわずかに溶解したり、版面への接触により傷が生じたりしたときに、現像液がアルカリ易溶性の中間層に達しやすくなる。

【0022】

本発明においては、アルカリエッチング量を 0.5 g/m^2 以上とし、支持体表面の凸部分を丸くし滑らかにするので、感光層全体の膜厚を厚くすることなく、凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均を後述するように $0.2\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。したがって、現像液感が高い場合の着肉不良、接触による傷や、現像時の残膜の発生というような問題がない。

【0023】

一方、アルカリエッチング量が 4 g/m^2 よりも多いと、支持体の凹凸が大幅に減少するため、感光層のアンカー効果が低下し、感光層が容易にはく離してしまう。したがって、高液感の現像性に劣る場合があり、また、耐キズ性にも劣る場合がある。

本発明においては、アルカリエッチング量を 4 g/m^2 以下とするので、このような問題はない。

【 0 0 2 4 】

アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭 5 3 - 1 2 7 3 9 号公報に記載されているような $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

<陽極酸化処理>

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは 2 種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すとアルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

【 0 0 2 6 】

この際、少なくとも Al 合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分が電解液中に含まれていても構わない。更には、第 2、第 3 の成分が添加されていても構わない。ここでいう第 2、第 3 の成分としては、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等の金属のイオン；アンモニウムイオン等の陽イオン；硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、ホウ酸イオン等の陰イオンが挙げられ、 $0 \sim 10000 \text{ ppm}$ 程度の濃度で含まれていてもよい。

【 0 0 2 7 】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度 $1 \sim 80$ 質量%、液温 $-5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電

流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $10 \sim 200$ 秒であるのが適当である。

これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第 1, 412, 768 号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化する方法が特に好ましい。

【0028】

本発明においては、陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。 1 g/m^2 未満であると版に傷が入りやすくなり、一方、 10 g/m^2 を超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜の量は、 $1.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましく、 $2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのが特に好ましい。

【0029】

<アルカリ金属ケイ酸塩処理>

上記のように処理して得られる陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、必要に応じて、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いて浸せき処理する。処理条件は、特に限定されないが、例えば、濃度 $0.01 \sim 5.0$ 質量%の水溶液を用いて、温度 $5 \sim 40^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 秒間浸せきし、その後、流水により洗浄する。より好ましい浸せき処理温度は $10 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、より好ましい浸せき時間は $2 \sim 20$ 秒間である。

【0030】

本発明に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩は、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムが挙げられる。

アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を適当量含有してもよい。

また、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、アルカリ土類金属塩または 4 族（第 IVB 族）金属塩を含有してもよい。アルカリ土類金属塩としては、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩が挙げられる。

4 族（第 IVB 族）金属塩としては、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、

塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムが挙げられる。これらのアルカリ土類金属塩および4族（第IVB族）金属塩は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0031】

アルカリ金属ケイ酸塩処理によって吸着するSi量は蛍光X線分析装置により測定され、その吸着量は約 $1.0 \sim 15.0 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましい。

このアルカリ金属ケイ酸塩処理により、アルミニウム支持体表面のアルカリ現像液に対する耐溶解性向上効果が得られ、アルミニウム成分の現像液中への溶出が抑制されて、現像液の疲労に起因する現像カスの発生を低減することができる。

【0032】

〔画像形成層〕

本発明の平版印刷版は、上記のようにして得られたアルミニウム支持体上に、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる。以下、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層について説明する。

【0033】

＜中間層＞

本発明の平版印刷版におけるアルカリ易溶性の中間層は、アルカリ易溶性の層であれば特に限定されないが、酸基を有するモノマーを有する重合体を含有するのが好ましく、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを有する重合体を含有するのがより好ましい。なお、本発明の平版印刷版には、以下に説明する「中間層」および「感光層」のような2層構成をとるもののほか、1層の感光層において、アルミニウム支持体側におけるアルカリに対する溶解性が、表面側における溶解性より高くなっているような構成のものが含まれる。

以下、中間層に含有される重合体について詳しく説明する。中間層に含有される重合体は、少なくとも酸基を有するモノマーを重合してなる化合物であり、好ましくは、酸基を有するモノマーおよびオニウム基を有するモノマーを重合してなる化合物である。

ここで、酸基としては、酸解離指数（ pK_a ）が7以下の酸基が好ましく、より好ましくは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ であり、特に好ましくは $-\text{COOH}$ である。

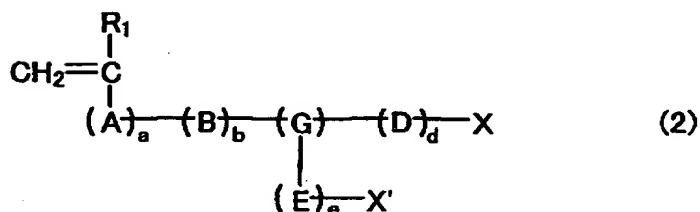
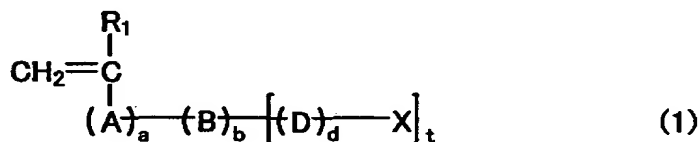
また、オニウム基として好ましいものは、周期律表15族（第VA族）または16族（第IVA族）の原子を含有するオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子またはイオウ原子を含有するオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子を含有するオニウム基である。

【0034】

本発明に用いられる重合体は、好ましくは、主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマー、ウレタン樹脂、ポリエステルまたはポリアミドであることを特徴とする重合体化合物である。より好ましくは、この重合体の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであることを特徴とする重合体化合物である。特に好ましくは、酸基を有するモノマーが下記的一般式（1）または一般式（2）で表される化合物であり、オニウム基を有するモノマーが後記の一般式（3）、一般式（4）または一般式（5）で表される化合物であることを特徴とする重合体化合物である。

【0035】

【化1】



【0036】

式中、Aは2価の連結基を表す。Bは芳香族基または置換芳香族基を表す。DおよびEはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Gは3価の連結基を表す。XおよびX'はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基またはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩を表す。R₁は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表す。tは1～3の整数である。

酸基を有するモノマーの中でより好ましくは、Aは-COO-または-CONH-を表し、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子またはアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立してアルキレン基または分子式がC_nH_{2n}O、C_nH_{2n}SまたはC_nH_{2n+1}Nで表される2価の連結基を表す。Gは分子式がC_nH_{2n-1}、C_nH_{2n-1}O、C_nH_{2n-1}SまたはC_nH_{2n}Nで表される3価の連結基を表す。ただし、ここで、nは1～12の整数を表す。XおよびX'はそれぞれ独立してカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、硫酸モノエステルまたはリン酸モノエステルを表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。a、b、dおよびeはそれぞれ独立して0または1を表すが、aとbは同時に0ではない。酸基を有するモノマーの中で特に好ましくは一般式(1)で示す化合物であり、Bはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基または炭素数1～3のアルキル基である。DおよびEはそれぞれ独立して炭素数1～2のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。R₁は水素原子またはアルキル基を表す。Xはカルボン酸基を表す。aは0であり、bは1である。

【0037】

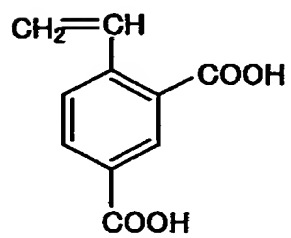
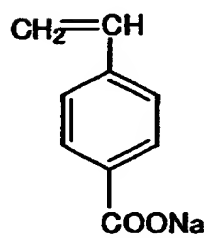
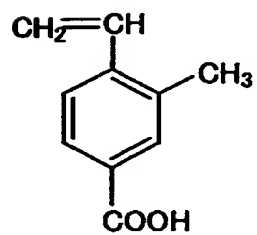
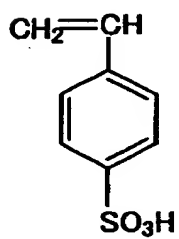
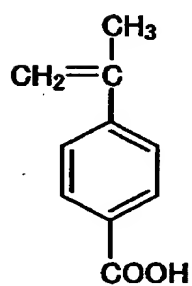
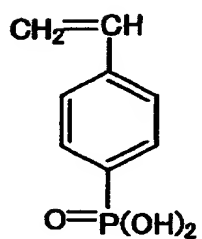
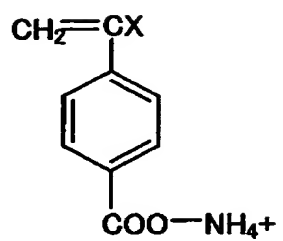
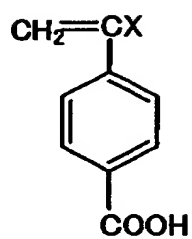
酸基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

(酸基を有するモノマーの具体例)

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸

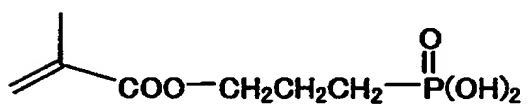
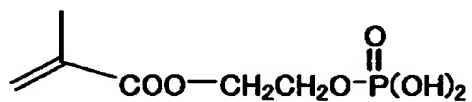
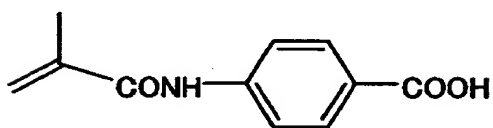
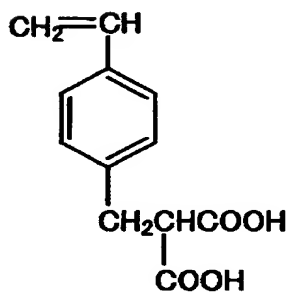
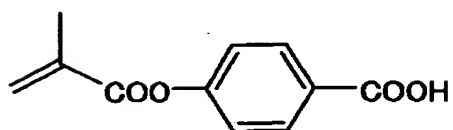
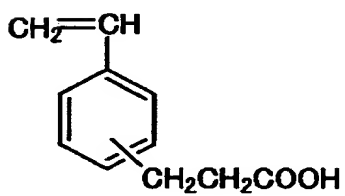
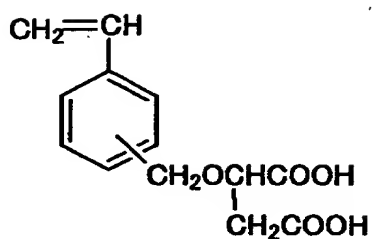
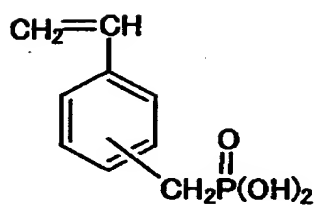
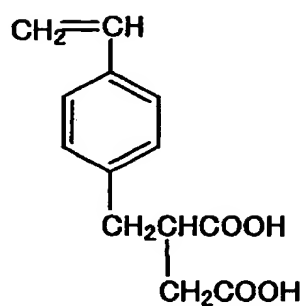
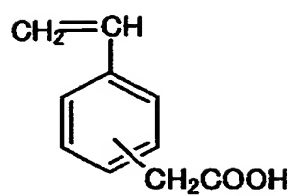
【0038】

【化 2】



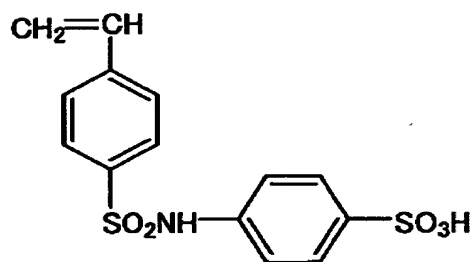
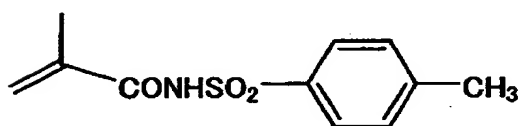
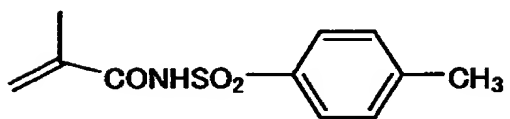
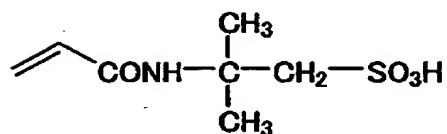
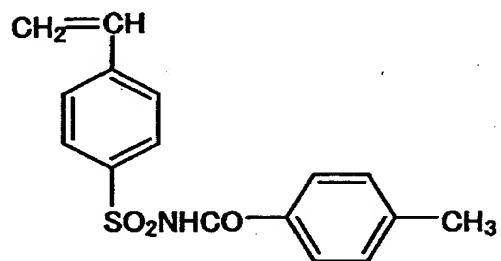
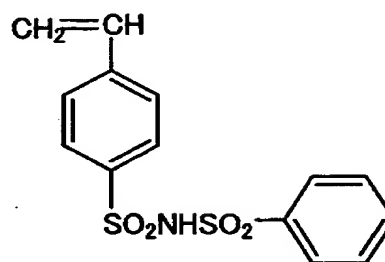
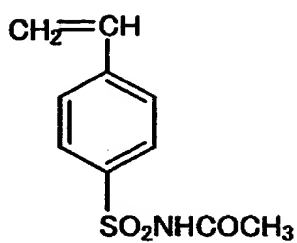
【 0 0 3 9 】

【化 3】



【0040】

【化 4】

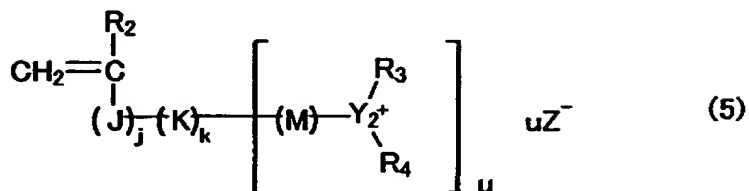
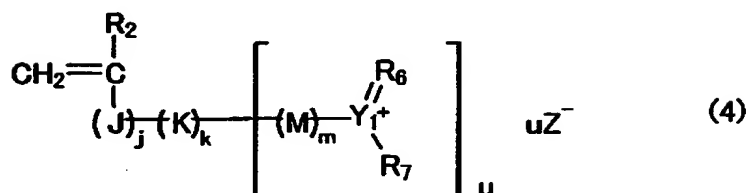
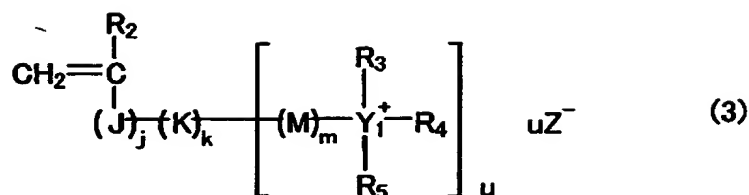


【0041】

つぎに、オニウム基を有するモノマーである、下記一般式（3）、（4）または（5）で表されるポリマーについて説明する。

【0042】

【化 5】



【0043】

式中、Jは2価の連結基を表す。Kは芳香族基または置換芳香族基を表す。Mはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Y₁は周期率表15族（第VA族）の原子を表し、Y₂は周期率表16族（第VIA族）の原子を表す。Z⁻は対アニオンを表す。R₂は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。R₃、R₄、R₅およびR₇はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよいアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、R₆はアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、R₃とR₄またはR₆とR₇はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、kおよびmはそれぞれ独立して0または1を表す。uは1～3の整数を表す。

オニウム基を有するモノマーの中でより好ましくは、Jは-COO-または-CONH-を表し、Kはフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子またはアルキル基である。Mはアルキレン基または分子式がC_nH_{2n}O、C_nH_{2n}SもしくはC_nH_{2n+1}Nで表される2価の連結基を表す。ただし、ここで、nは1～12の整数を表す。Y₁は窒素原子またはリン

原子を表し、 Y_2 はイオウ原子を表す。 Z^- はハロゲンイオン、 PF_6^- 、 BF_4^- または $R_8 SO_3^-$ を表す。 R_2 は水素原子またはアルキル基を表す。 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_7 はそれぞれ独立して水素原子または、場合によっては置換基が結合してもよい炭素数 1～10 のアルキル基、芳香族基もしくはアラルキル基を表し、 R_6 は炭素数 1～10 のアルキリジン基または置換アルキリジンを表すが、 R_3 と R_4 、および、 R_6 と R_7 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 j 、 k および m はそれぞれ独立して 0 または 1 を表すが、 j と k は同時に 0 ではない。 R_8 は置換基が結合してもよい炭素数 1～10 のアルキル基、芳香族基またはアラルキル基を表す。

オニウム基を有するモノマーの中で特に好ましくは、 K はフェニレン基または置換フェニレン基を表し、その置換基は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基である。 M は炭素数 1～2 のアルキレン基または酸素原子で連結した炭素数 1～2 のアルキレン基を表す。 Z^- は塩素イオンまたは $R_8 SO_3^-$ を表す。 R_2 は水素原子またはメチル基を表す。 j は 0 であり、 k は 1 である。 R_8 は炭素数 1～3 のアルキル基を表す。

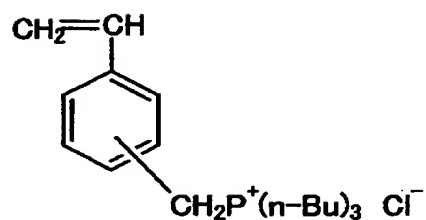
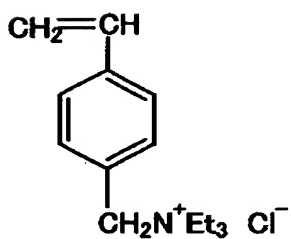
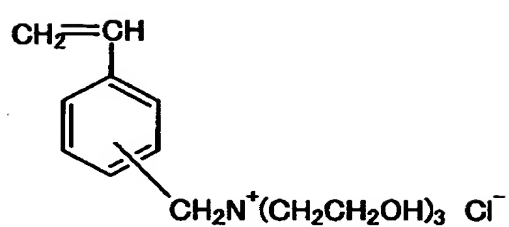
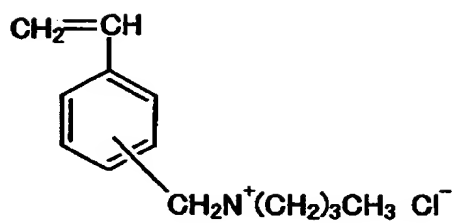
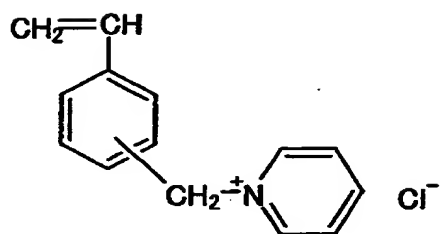
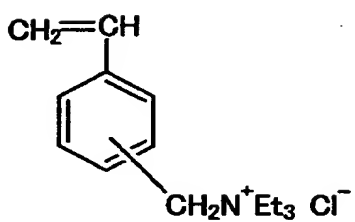
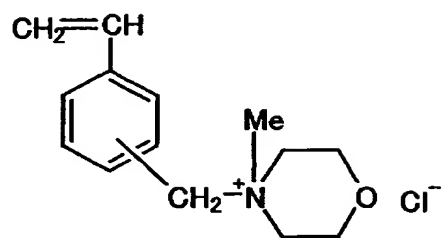
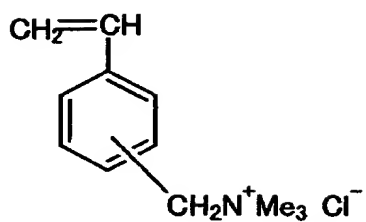
【0044】

オニウム基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

(オニウム基を有するモノマーの具体例)

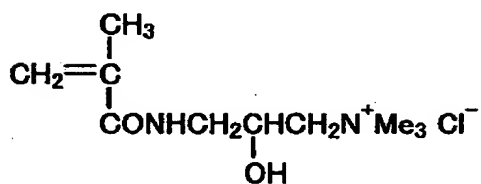
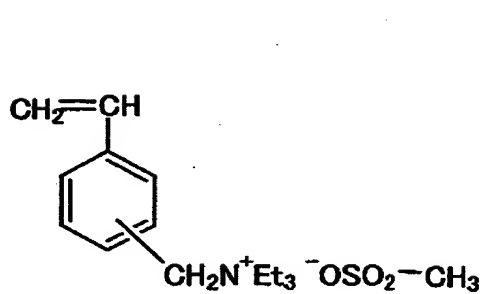
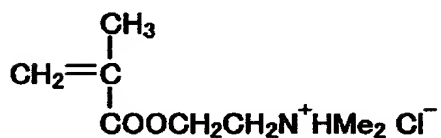
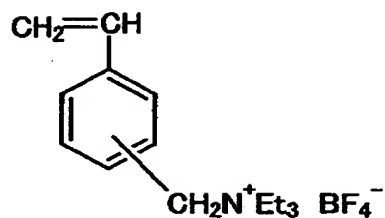
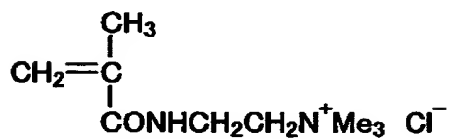
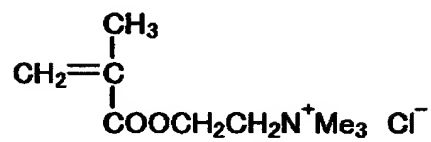
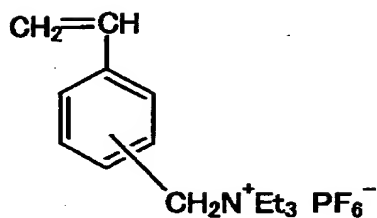
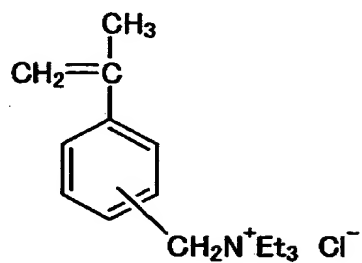
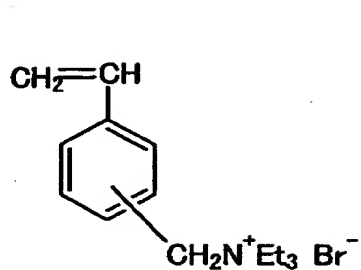
【0045】

【化 6】



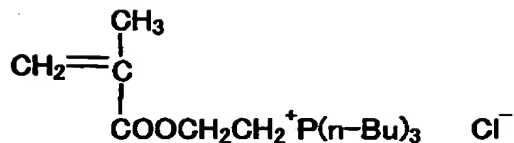
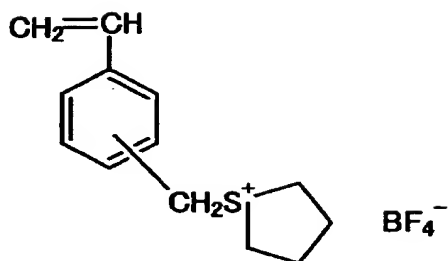
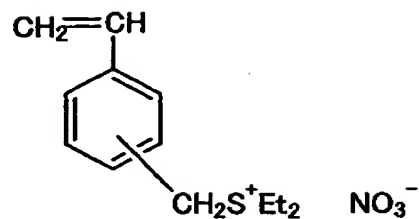
【 0 0 4 6 】

【化 7】



【0047】

【化 8】



【0048】

酸基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。この際、酸基を有するモノ

マーを重合成分として有する重合体は、酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。

【0049】

更に、これらの重合体は、以下の(1)～(14)に示す重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を共重合成分として含んでいてもよい。

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-またはm-ブromo-p-ヒドロキシスチレン、o-またはm-クロル-p-ヒドロキシスチレン、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびビドロキシスチレン類、

(2) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステル等の不飽和カルボン酸、

【0050】

(3) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミド等のアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレート等のアクリル

酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、*o*-アミノスルホンニルフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンニルフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホンニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンニルフェニルナフチル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル類等の不飽和スルホンアミド、

【0051】

(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホンアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホンメタクリルアミド、

(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート等の(置換)アクリル酸エステル、

(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート等の(置換)メタクリル酸エステル、

【0052】

(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-ヘキシルメタクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルメタクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-ベンジルアク

リルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等のアクリルアミドまたはメタクリルアミド、

(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、

【0053】

(10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、

(11) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類、

(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類、

(13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類、

(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

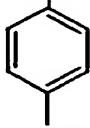
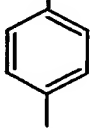
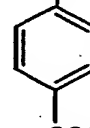
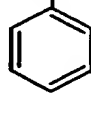
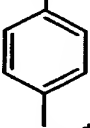
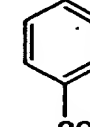
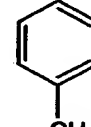
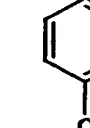
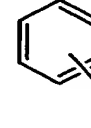
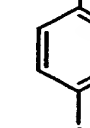
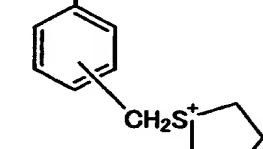
【0054】

なお、ここで使用する重合体には酸基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましく、また、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上含むのが好ましく、5モル%以上含むのがより好ましい。更に、酸基を有するモノマーが20モル%以上含まれると、アルカリ現像時の溶解除去が一層促進され、オニウム基を有するモノマーが1モル%以上含まれると酸基との相乗効果により密着性が一層向上される。また、酸基を有する構成成分は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよく、また、オニウム基を有するモノマーは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。更に、本発明に用いられる重合体は、モノマー、組成比または分子量の異なるものを2種以上混合して用いてもよい。つぎに、本発明に用いられる重合体の代表的な例を

以下に示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【0 0 5 5】

【化 9】

No.	構造	代表的な高分子化合物の具体例	数平均分子量 (M _n)
No.1	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{15}\text{-}$ 	2,100
No.2	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$  $\text{-(CH}_2\text{CH)}_5\text{-}$ 	4,800
No.3	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{90}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{10}\text{-}$ 	3,200
No.4	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{40}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{60}\text{-}$ 	2,300
No.5	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{50}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_{50}\text{-}$ 	1,400

【 0 0 5 6 】

【化 1 0】

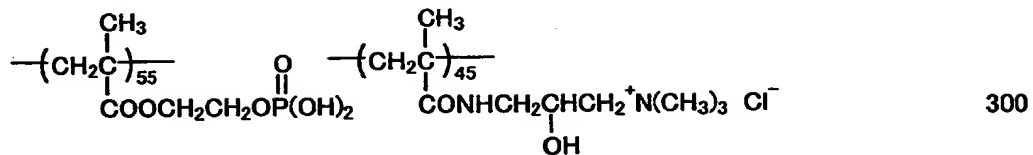
No.	構造	数平均分子量 (Mn)
No.6		4,500
No.7		5,000
No.8		1,000
No.9		1,300
No.10		2,900
No.11		800

【 0 0 5 7 】

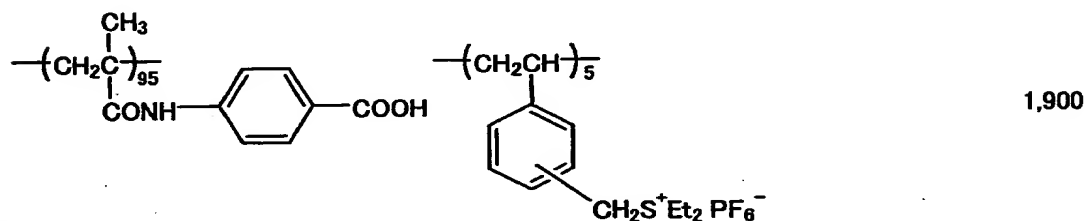
【化 1 1】

構造
No.12

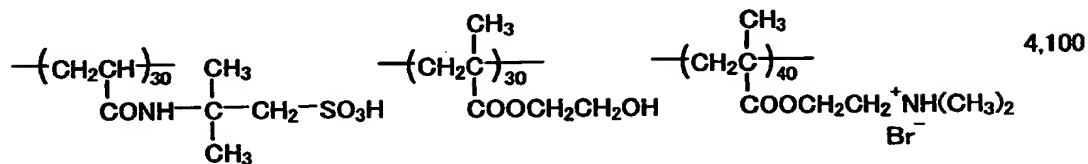
数平均分子量 (Mn)



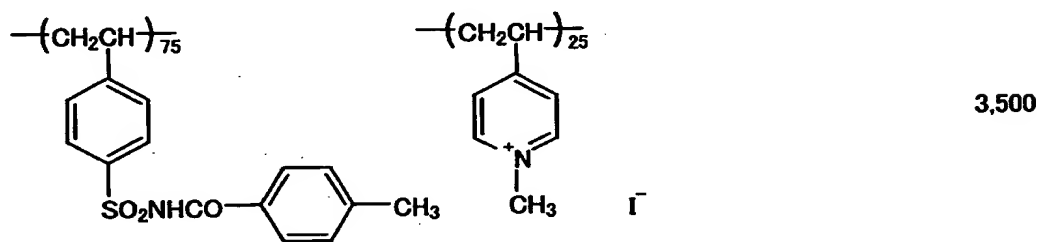
No.13



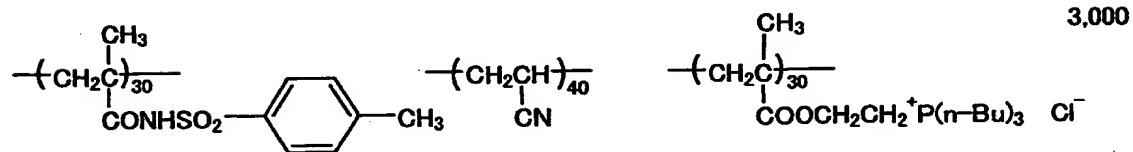
No.14



No.15



No.16

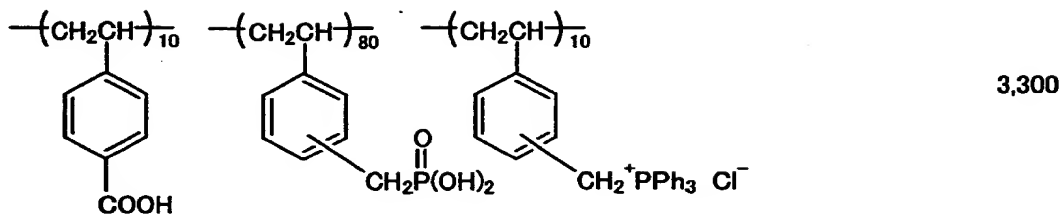


【 0 0 5 8 】

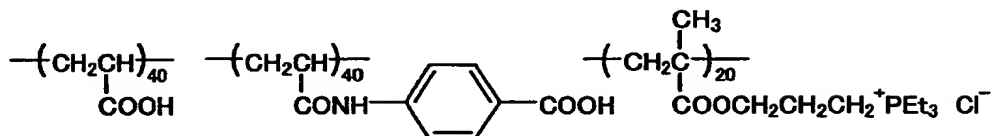
【化 1 2】

構造
No.17

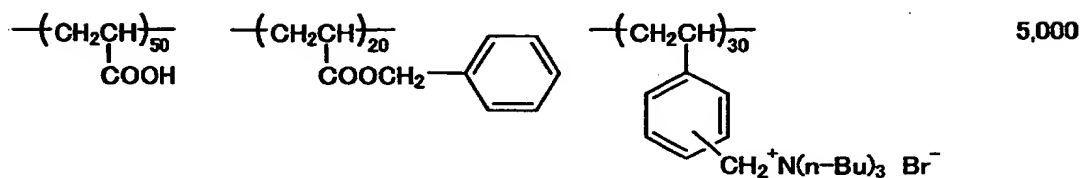
数平均分子量 (M_n)



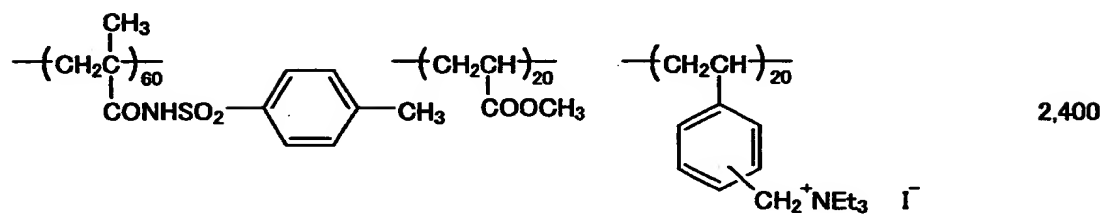
No.18



No.19

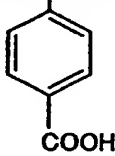
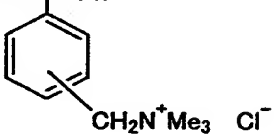
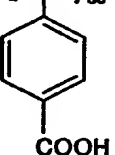
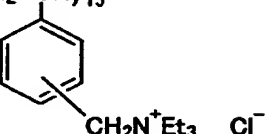
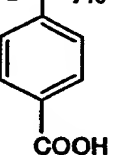
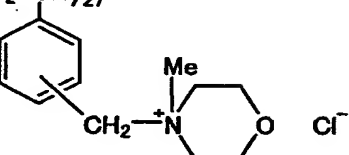
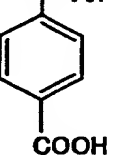
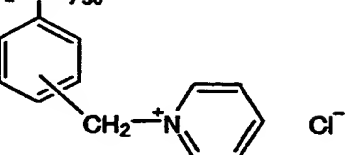
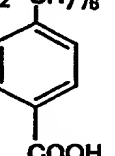
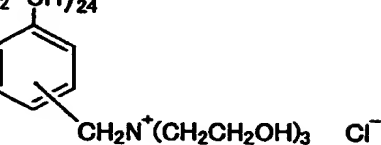
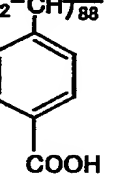
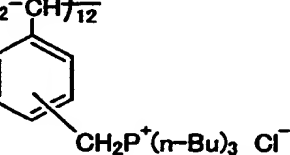
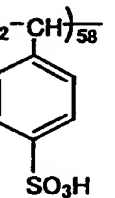
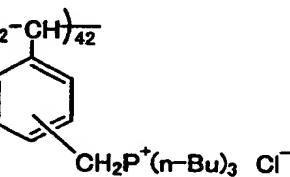


No.20



【0 0 5 9】

【化 13】

構造	代表的な高分子化合物の例	分子量(Mw)
No.21 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{83}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{17}\text{-}$ 	3.2万
No.22 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{85}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{15}\text{-}$ 	2.8万
No.23 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{73}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{27}\text{-}$ 	2.6万
No.24 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{64}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{38}\text{-}$ 	4.1万
No.25 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{78}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{24}\text{-}$ 	1.1万
No.26 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{88}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{12}\text{-}$ 	1.7万
No.27 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{58}\text{-}$ 	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{42}\text{-}$ 	3.6万

【0060】

【化14】

構造	分子量(Mw)
No.28 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{73}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{27} \text{Cl}^-$ 2.2万
No.29 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{51}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_5)}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{49} \text{Cl}^-$ 4.4万
No.30 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{51}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{49} \text{Cl}^-$ 1.9万
No.31 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{15} \text{Br}^-$ 2.8万
No.32 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{15} \text{BF}_4^-$ 2.8万
No.33 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{85}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{15} \text{PF}_6^-$ 2.8万
No.34 $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}}{\text{C}(\text{CH}_3)} - \text{CH} \right)_{78}$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{22} \text{Cl}^-$ 3.4万

【0061】

【化15】

代表的な高分子化合物の例

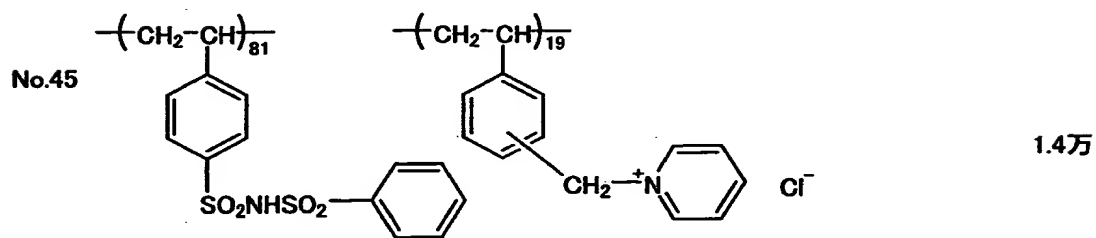
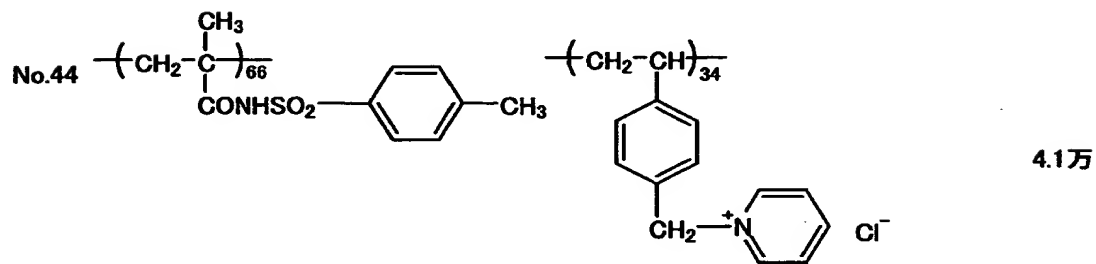
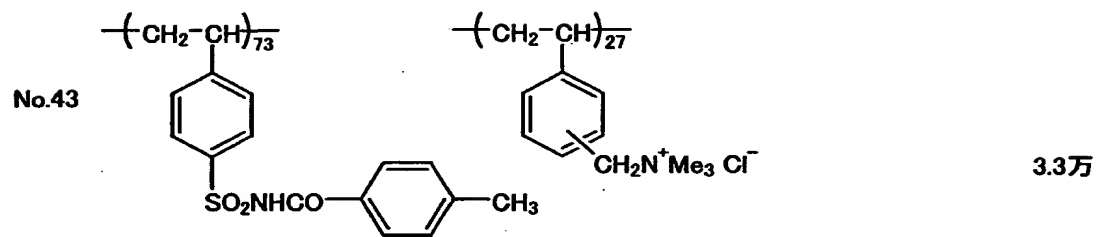
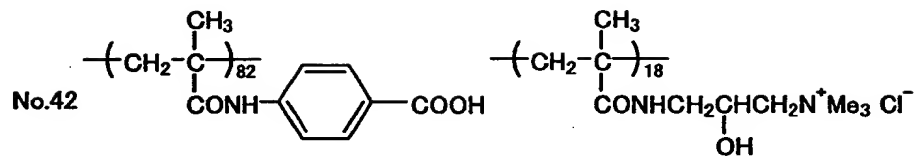
構造	分子量(Mw)
<p>No.35</p>	4.2万
<p>No.36</p>	1.3万
<p>No.37</p>	1.5万
<p>No.38</p>	4.6万
<p>No.39</p>	3.4万
<p>No.40</p>	6.3万
<p>No.41</p>	2.5万

【0062】

【化16】

構造

分子量(Mw)



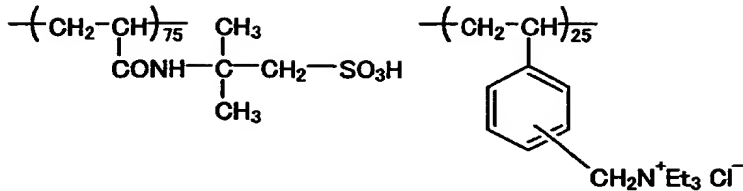
【0063】

【化 1 7】

構造

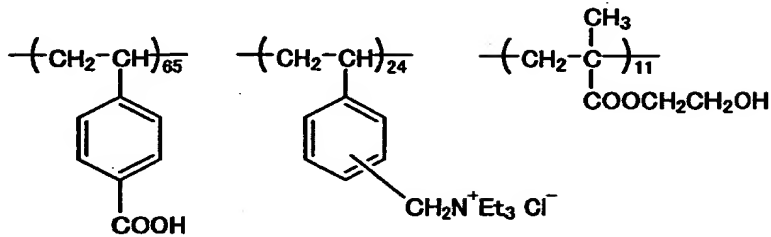
分子量(Mw)

No.46



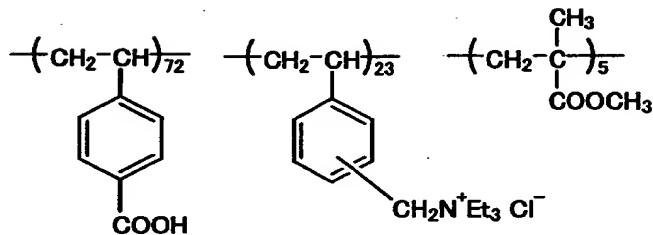
2.2万

No.47



2.3万

No.48



4.7万

【 0 0 6 4 】

本発明に用いられる重合体は、一般にはラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる（“Textbook of Polymer Science” 3rd ed. (1984) F. W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication参照）。

【 0 0 6 5 】

本発明に用いられる重合体の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定したとき、重量平均分子量（ M_w ）が500～2,000,000であるのが好ましく、1,000～600,000の範囲であるのがより好ましい。

また、NMR測定における末端基と側鎖官能基との積分強度より算出される数平均分子量 (M_n) が 300~500, 000 であるのが好ましく、500~100, 000 の範囲であるのがより好ましい。分子量が上記の範囲よりも小さいと、基板との密着力が弱くなり、耐刷性の劣化が生じる場合がある。一方、分子量が上記の範囲を超えて大きくなると、支持体への密着力が強くなりすぎ、非画像部の感光層残渣を十分に除去することができなくなる場合がある。また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0066】

上記範囲の分子量を有する重合体は、対応する単量体を共重合する際に、重合開始剤および連鎖移動剤を併用し、添加量を調整することより得ることができる。なお、連鎖移動剤とは、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質のことをいい、その移動反応の起こりやすさは、連鎖移動定数 C_s で表される。本発明で用いられる連鎖移動剤の連鎖移動定数 $C_s \times 10^4$ (60℃) は、0.01以上であるのが好ましく、0.1以上であるのがより好ましく、1以上であるのが特に好ましい。重合開始剤としては、ラジカル重合の際に一般によく用いられる過酸化物、アゾ化合物、レドックス開始剤をそのまま利用することができる。これらの中でアゾ化合物が特に好ましい。

【0067】

連鎖移動剤の具体例としては、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、2-メチル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン類、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタン等の含イオウ化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

より好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、*sec*-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフエノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタンであり、特に好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、*sec*-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィドである。

【0068】

また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20質量%以下であることが好ましく、また10質量%以下であることが更に好ましい。

【0069】

つぎに、本発明に用いられる重合体の合成例を示す。

〔合成例1〕

重合体 (No. 1) の合成 *p*-ビニル安息香酸 (北興化学工業社製) 50.4 g、トリエチル (*p*-ビニルベンジル) アンモニウムクロリド 15.2 g、メルカプトエタノール 1.9 g および メタノール 153.1 g を 2 L 容の三口フラスコに取り、窒素気流下かくはんしながら、加熱し 60℃ に保った。この溶液に、2,2'-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル 2.8 g を加え、そのまま 30 分間かくはんを続けた。その後、この反応液に、*p*-ビニル安息香酸 201.5 g、トリエチル (*p*-ビニルベンジル) アンモニウムクロリド 60.9 g、メルカプトエタノール 7.5 g および 2,2'-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル 11.1 g をメタノール 612.3 g に溶解させた溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を 65℃ に上げ、窒素気流下 10 時間かくはんを続けた。反応終了後、室温まで放冷すると、この反応液の収量は 1132 g であり、その固形分濃度は 30.5 質量%であった。更に、得られた生成物の数平均分子量 (M_n) を ^{13}C

—NMRスペクトルより求めた結果、その値は2100であった。

【0070】

〔合成例2〕

重合体（No. 2）の合成トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリドの代わりに、トリエチル（ビニルベンジル）アンモニウムクロリドのm/p体（2/1）混合物を用い、メルカプトエタノールの代わりにメルカプトプロピオン酸エチルを用いた以外は、合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量（ M_n ）4,800の重合体を得た。

【0071】

〔合成例3〕

重合体（No. 25）の合成p-ビニル安息香酸（北興化学工業社製）146.9g（0.99mmol）、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド44.2g（0.21mmol）および2-メトキシエタノール446gを1L容の三つ口フラスコに取り、窒素気流下かくはんしながら、加熱し75℃に保った。つぎに、2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を加え、かくはんを続けた。2時間後、2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を追加した。更に、2時間後、2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を追加した。2時間かくはんした後、室温まで放冷した。この反応液をかくはん下、12Lの酢酸エチル中に注いだ。析出する固体をろ取り、乾燥した。その収量は189.5gであった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量（ M_w ）は3.2万であった。

【0072】

本発明に用いられる他の重合体も同様の方法で合成される。

【0073】

また、本発明の平版印刷版の中間層には、前記重合体に加え、下記一般式（6）で示される化合物を添加することもできる。

【0074】

【化 18】



【0075】

(式中、 R_1 は炭素数 6～14 のアリーレン基を表し、 m および n は独立して 1～3 の整数を表す。)

上記一般式 (6) で示される化合物について、以下に説明する。 R_1 で表されるアリーレン基の炭素数は 6～14 であるのが好ましく、6～10 であるのがより好ましい。 R_1 で表されるアリーレン基として具体的には、例えば、フェニレン基、ナフチル基、アンスリル基、フェナスリル基が挙げられる。 R_1 で表されるアリーレン基は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基、炭素数 2～10 のアルキニル基、炭素数 6～10 のアリール基、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、スルホン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホニルアミド基、ニトロ基、ニトリル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、トリエチルアンモニウムクロライド基等で置換されていてもよい。

【0076】

一般式 (6) で示される化合物の具体的な例としては、例えば、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸が挙げられる。ただし、上記の具体例に限定されるものではない。また、一般式 (6) で示される化合物を単独で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。

【0077】

本発明に用いられる上記重合体と、必要に応じて添加される上記一般式 (6) で示される化合物を含む中間層は、上述したアルミニウム支持体上に種々の方法により塗布して設けられる。

【0078】

この中間層を設ける方法としては、例えば、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に本発明に用いられる重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液をアルミニウム支持体上に塗布し乾燥して設ける塗布方法、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤またはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明に用いられる重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム支持体を浸せきした後、水洗または空気等によって洗浄し乾燥して設ける方法を挙げることができる。

【0079】

前者の方法では、上記化合物の合計で0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等のいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.005～20質量%、好ましくは0.01%～10質量%であり、浸せき温度は0℃～70℃、好ましくは5～60℃であり、浸せき時間は0.1秒～5分、好ましくは0.5秒～120秒である。

【0080】

上記の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の有機スルホン酸、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸等の有機カルボン酸等種々有機酸性物質、ナフタレンスルホニルクロライド、ベンゼンスルホニルクロライド等の有機クロライド等によりpHを調整し、pH=0～12、より好ましくはpH=0～6の範囲で使用することもできる。

また、平版印刷版の調子再現性改良のために紫外光や可視光、赤外光等を吸収する物質を添加することもできる。

【0081】

本発明の平版印刷版の中間層を構成する化合物の乾燥後の被覆量は、合計で1～100mg/m²が適当であり、好ましくは2～70mg/m²である。上記

被覆量が 1 mg/m^2 よりも少ないと十分な効果が得られない場合がある。また、 100 mg/m^2 よりも多い場合も同様である。

【0082】

<感光層>

本発明の平版印刷版における加熱によりアルカリ可溶化する感光層は、赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物（以下、単に「感光性組成物」ともいう。）を含有する。

感光層に含まれる赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物は、少なくとも、（A）アルカリ可溶性高分子化合物、（B）該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、および（C）光を吸収して発熱する化合物を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

【0083】

（A）アルカリ可溶性高分子化合物

本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、特に限定されず従来公知のものを用いることができるが、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、および（3）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であるのが好ましい。例えば、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

（1）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（*m*-、*p*-および*m*-/*p*-混合のいずれでもよい。）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。

フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和

結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル；ヒドロキシスチレンが挙げられる。具体的には、N-（2-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（3-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、2-（2-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（3-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、2-（4-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

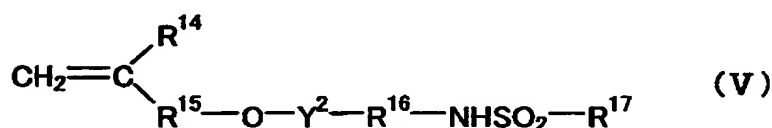
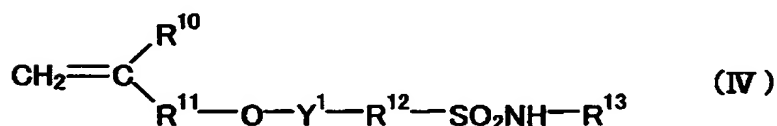
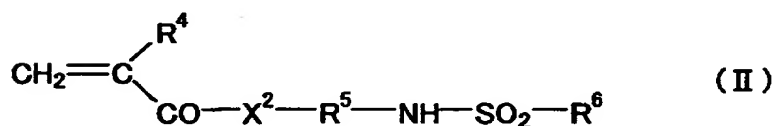
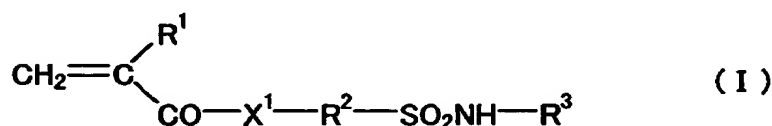
【 0 0 8 6 】

（2）スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、例えば、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基—NH—SO₂—と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基またはビニロキシ基と、モノ置換アミノスルホン基または置換スルホンイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(I)～(V)で示される化合物が挙げられる。

【0087】

【化19】



【0088】

式中、X¹ および X² は、それぞれ—O—または—NR₇—を示す。R₁ および R₄ は、それぞれ水素原子または—CH₃ を表す。R₂、R₅、R₉、R₁₂ および R₁₆ は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表す。R₃、R₇

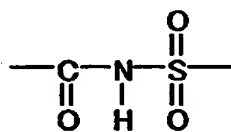
および R_{13} は、水素原子またはそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。また、 R_6 および R_{17} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。 R_8 、 R_{10} および R_{14} は、水素原子または $-CH_3$ を表す。 R_{11} および R_{15} は、それぞれ単結合、または置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基もしくはアラルキレン基を表す。 Y^1 および Y^2 は、それぞれ単結合または $-CO-$ を表す。具体的には、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0089】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合させ、または、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0090】

【化20】



【0091】

このような化合物としては、具体的には、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0092】

更に、本発明に用いられるアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、および活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、またはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が好適に挙げられる。

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマーおよび／または活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合質量比は50:50から5:95の範囲にあるのが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるのがより好ましい。

【0093】

アルカリ可溶性高分子化合物が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーを10モル%以上含むものが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0094】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0095】

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドおよびメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0096】

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和

カルボン酸。

【0097】

本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、または活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体または共重合体である場合、重量平均分子量が2,000以上であり、数平均分子量が500以上であるものが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量が5,000～300,000であり、数平均分子量が800～250,000であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.1～10であるものである。

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500～20,000であり、数平均分子量が200～10,000であるものが好ましい。

【0098】

これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよく、感光層の全固形分中、好ましくは30～99質量%、より好ましくは40～95質量%、特に好ましくは50～90質量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30質量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99質量%を超えると感度および耐久性の両面で好ましくない。

【0099】

（B）前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物

この（B）成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、（A）アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な塗布液を形成し得るとともに、（A）成分との相互作用により、該高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。

また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、（B）成分

自体が加熱により分解する化合物である場合、分解に十分なエネルギーがレーザーの出力や照射時間等の条件によって付与されないと、溶解性の抑制作用の低下が不十分となり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であることが好ましい。

【0100】

本発明に用いられる好適な(B)成分としては、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等の前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。(B)成分は、上述したように、(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、後に例示するシアニン染料A等が好適に用いられる。

【0101】

(A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1～75/25の範囲であるのが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができにくい。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

【0102】

(C) 光を吸収して発熱する化合物

本発明における光を吸収して発熱する化合物とは、700nm以上、好ましくは750～1200nmの赤外域に光吸収域があり、この範囲の波長の光において、光/熱変換能を発現するものを指す。具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料または染料を用いることができる。前記顔料としては、市販の顔料またはカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)および「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0103】

前記顔料の種類としては、例えば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐

色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラックを用いることができる。

【0104】

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート）を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0105】

前記顔料の粒径は、0.01～10 μm の範囲にあるのが好ましく、0.05～1 μm の範囲にあるのがより好ましく、0.1～1 μm の範囲にあるのが特に好ましい。顔料の粒径が0.01 μm 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μm を超えると感光層の均一性の点で好ましくない。

【0106】

前記顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、例えば、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーが挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0107】

前記染料としては、市販の染料および文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラソロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料を用いることができる。

【0108】

本発明においては、これらの顔料または染料の中でも、赤外光または近赤外光を吸収するものが、赤外光または近赤外光を発光するレーザの利用に適する点で特に好ましい。

【0109】

そのような赤外光または近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光または近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許第5,380,635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料を挙げることができる。

【0110】

また、前記染料として米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4,327,169号明細書）に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、特開昭58-220143号

公報、特開昭 5 9 - 4 1 3 6 3 号公報、特開昭 5 9 - 8 4 2 4 8 号公報、特開昭 5 9 - 8 4 2 4 9 号公報、特開昭 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号公報、特開昭 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号公報に記載のシアニン色素、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号公報、特公平 5 - 1 9 7 0 2 号公報に開示されているピリリウム化合物、E p o l i g h t I I I - 1 7 8、E p o l i g h t I I I - 1 3 0、E p o l i g h t I I I - 1 2 5、E p o l i g h t I V - 6 2 A 等は特に好ましく用いられる。

【 0 1 1 1 】

また、前記染料として特に好ましい別の例として、米国特許第 4, 7 5 6, 9 9 3 号明細書中に式 (I) または (I I) として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【 0 1 1 2 】

これらの顔料または染料は、感光層の全固形分に対して、好ましくは 0. 0 1 ~ 5 0 質量%、より好ましくは 0. 1 ~ 1 0 質量%、染料の場合、特に好ましくは 0. 5 ~ 1 0 質量%、顔料の場合、特に好ましくは 3. 1 ~ 1 0 質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。顔料または染料の添加量が 0. 0 1 質量%未満であると感度が低くなり、また、5 0 質量%を超えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。

これらの染料または顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが好ましい。

また、染料または顔料とアルカリ可溶性高分子化合物は同一の層に含まれるのが好ましいが、別の層でも構わない。

【 0 1 1 3 】

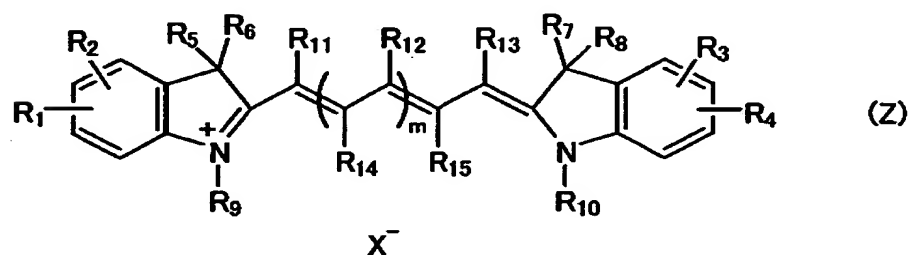
(B + C) 成分

本発明においては、(B) アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により

該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C) 光を吸収して発熱する化合物とに代えて、双方の特性を有する一つの化合物（以下、「(B+C) 成分」ともいう。）を含有することもできる。そのような化合物としては、例えば、下記一般式 (Z) で表されるものが挙げられる。

【0114】

【化21】



【0115】

前記一般式 (Z) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基もしくはアリール基を表し、 R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

$R_5 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に置換基を有してもよい炭素数 1～12 のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$ としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0116】

$R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、ここで、 R_{12} は、 R_{11} または R_{13} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{12} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{12} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

R_{14} および R_{15} は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 R_{14} は R_{15} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{14} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。 R_{14} および R_{15} としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{14} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

【0117】

前記一般式(Z)において、 X^- は、アニオンを表す。アニオンとなる化合物の具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- α -トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸が挙げられる。これらの中でも、特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキ

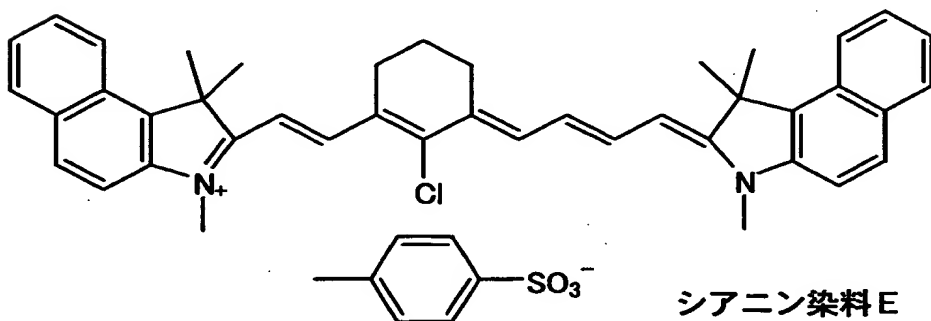
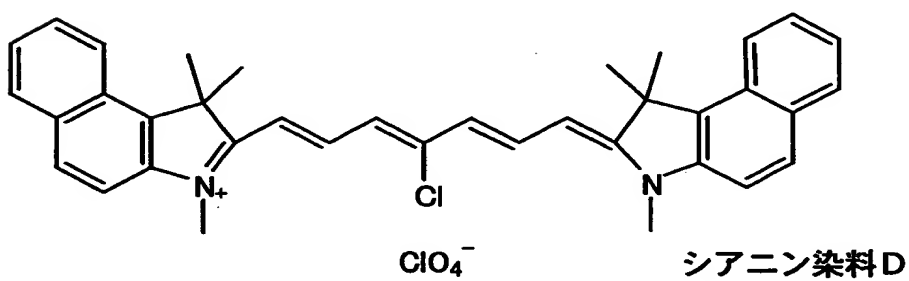
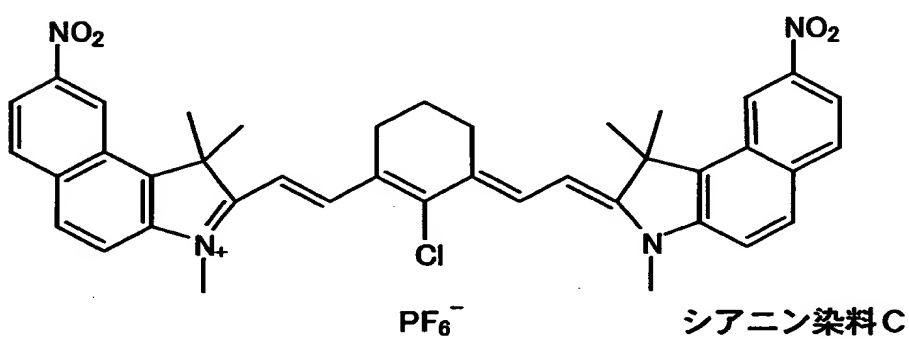
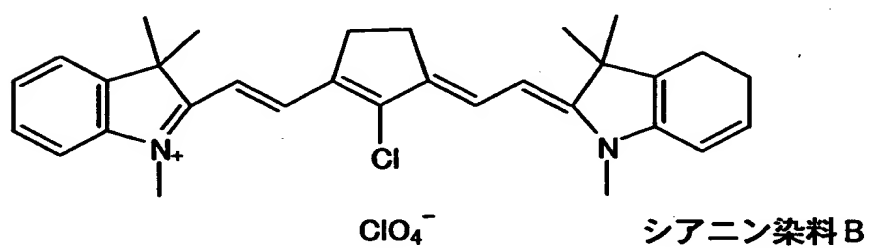
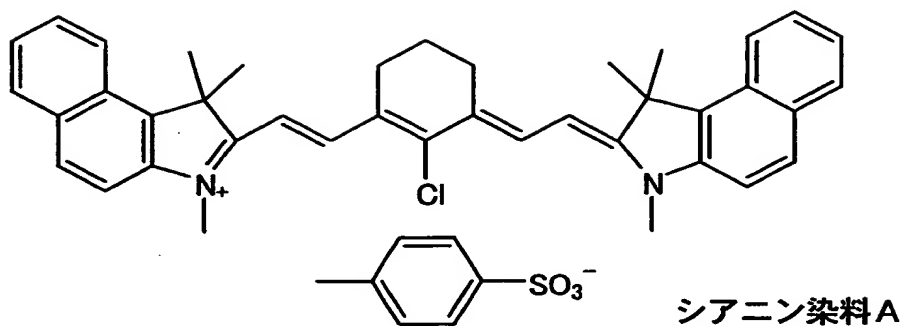
ル芳香族スルホン酸が好ましく用いられる。

【 0 1 1 8 】

前記一般式 (Z) で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例により限定されるものではない。

【 0 1 1 9 】

【化 22】



【0120】

前記 (B+C) 成分は、光を吸収して熱を発生する性質 (即ち、(C) 成分の特性) を有し、しかも 700~1200 nm の赤外域に吸収域をもち、更にアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する (即ち、(B) 成分の特性を有する) ために、該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0121】

本発明において、(B) 成分および (C) 成分に代えて、前記のシアニン染料のような双方の特性を兼ね備える化合物 (B+C) 成分を用いる場合、この化合物の添加量は、(A) 成分に対して、99/1~70/30 の範囲であるのが感度の観点から好ましく、99/1~75/25 の範囲であるのがより好ましい。

【0122】

その他の成分

本発明に用いられる前記感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホニル化合物類を併用することもできる。

環状酸無水物としては、例えば、米国特許第 4, 115, 128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸が挙げられる。

フェノール類としては、例えば、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンが挙げられる。

【0123】

有機酸類としては、例えば、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類が挙げられる。具体的には、例えば、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホンが挙げられる。

【0124】

上記の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類およびスルホニル化合物類の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05～20質量%であるのが好ましく、0.1～15質量%であるのがより好ましく、0.1～10質量%であるのが特に好ましい。

【0125】

また、本発明における前記感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報や特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

前記非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルが挙げられる。

前記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」、第一工業社製)が挙げら

れる。

上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の前記感光性組成物の固形分中に占める割合は、0.05～15質量%であるのが好ましく、0.1～5質量%であるのがより好ましい。

【0126】

本発明に用いられる前記感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成しうる有機染料との組み合わせが例示される。具体的には、特開昭50-36209号公報、特開昭53-8128号公報に記載されているオーナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組み合わせや、特開昭53-36223号公報、特開昭54-74728号公報、特開昭60-3626号公報、特開昭61-143748号公報、特開昭61-151644号公報および特開昭63-58440号公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組み合わせが挙げられる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0127】

画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料が挙げられる。具体的には、例えば、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業社製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C. I. 42555）、メチルバイオレット（C. I. 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C. I. 145170B）、マラカイトグリーン（C. I. 42000）、メチレンブルー（C. I. 52015）が挙げられる。また、特開昭62-293247号公報および特開平5

－ 3 1 3 3 5 9 号公報に記載されている染料は特に好ましい。

これらの染料は、前記感光性組成物の固形分に対し、好ましくは 0. 0 1 ～ 1 0 質量%、より好ましくは 0. 1 ～ 3 質量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。

【 0 1 2 8 】

また、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが用いられる。

更に、本発明に用いられる前記感光性組成物中には必要に応じ、キノンジアジド類、ジアゾ化合物等の光により分解する化合物を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、前記感光性組成物の固形分に対し、1 ～ 5 質量%であるのが好ましい。

【 0 1 2 9 】

本発明にかかる感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1－メトキシ－2－プロパノール、2－メトキシエチルアセテート、1－メトキシ－2－プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、トルエンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は単独でまたは混合して使用される。

溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは 1 ～ 5 0 質量%である。

【 0 1 3 0 】

また、塗布乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量（固形分）は、一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $0.7 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましい。上記範囲であると、後述する支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均を $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ としやすい。

【0131】

本発明の平版印刷版においては、支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。

支持体表面に多数存在する凸部分上の感光層の膜厚は、同一の平版印刷版においてもばらつきがある。本発明においては、問題が発生しやすい感光層の薄い部分に着目し、支持体表面に多数存在する凸部分の上の感光層の膜厚のうち、薄い方から10%以内にある値を平均して用いる。

支持体表面の凸部分上の感光層のうち薄い部分の膜厚を上記の範囲にすることによって、感光層上方からの圧力に対して感光層内の応力を分散し、感光層の破壊を防ぐことができると考えられる。

また、支持体表面の凸部分上の感光層のうち薄い部分の膜厚を上記の範囲にすると、着肉不良や現像時の残膜の発生の問題がなく、現像性に優れた平版印刷版となる。以下、詳細に説明する。

【0132】

支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $0.2 \mu\text{m}$ よりも薄いと、アルミニウム支持体のアルカリエッチング量の説明で述べたように、現像液感が高い場合に容易に膜ベリが起こり着肉不良が生じてしまう場合があり、また、耐キズ性に大きく劣る場合がある。

一方、支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均が $2 \mu\text{m}$ よりも厚いと、感光層全体がアルカリ可溶化するのに必要なエネルギーの量が多くなるため、現像時の残膜が極めて発生しやすくなり、結果として現像ラチチュードが狭くなってしまう。

本発明においては、支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚のうち薄い方から10%以内にあるものの平均を $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ とするので、現像液感が高い場合の

着肉不良、接触による傷や、現像時の残膜の発生、ひいては現像ラチチュードの狭さというような問題がない。

【0133】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布が挙げられる。塗布量が少なくなるにつれて、見掛けの感度は大きくなるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0134】

前記感光層中に、塗布性を向上させるための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は前記感光層の全固形分に対して0.01~1質量%であり、より好ましくは0.05~0.5質量%である。

【0135】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 平版印刷版の作成

(実施例1)

Si: 0.06質量%、Fe: 0.30質量%、Cu: 0.017質量%、Mn: 0.001質量%、Mg: 0.001質量%、Zn: 0.001質量%、Ti: 0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC casting法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550℃で、約5時間均熱保持し、温度400℃に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500℃で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmのアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0136】

(a) アルカリ剤によるエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m^2 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

(b) デスマット処理

温度 30℃ の硝酸濃度 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0137】

(c) 電気化学的な粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 質量%、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。）、温度 50℃ であった。交流電源波形は図 1 に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T_P が 2 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図 2 に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 250 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0138】

(d) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 32℃ で行い、アルミニウム板を 1 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピッ

トのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

(e) デスマット処理

温度 60℃ の硫酸濃度 25 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0139】

(f) 陽極酸化処理

図 3 に示す構造の二段給電電解処理法の陽極酸化装置 (第一および第二電解部長各 6 m、第一および第二給電部長各 3 m、第一および第二給電電極長各 2.4 m) を用いて、第一および第二電解部の硫酸濃度各 170 g/L (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。)、温度 43℃ の条件で陽極酸化処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0140】

前記陽極酸化装置においては、電源 67a および 67b からの電流は、第一給電部 62a に設けられた第一給電電極 65a に流れ、電解液を介してアルミニウム板 11 に流れ、第一電解部 63a でアルミニウム板 11 の表面に酸化皮膜を生成させ、第一電解部 63a に設けられた電解電極 66a および 66b を通り、電源 67a および 67b に戻る。

一方、電源 67c および 67d からの電流は、第二給電部 62b に設けられた第二給電電極 65b に流れ、前記と同様に電解液を介してアルミニウム板 11 に流れ、第二電解部 63b でアルミニウム板 11 の表面に酸化皮膜を生成させる。

【0141】

電源 67a および 67b から第一給電部 62a に給電される電気量と、電源 67c および 67d から第二給電部 62b に給電される電気量とは等しく、第二給電部 62b における酸化皮膜面での給電電流密度は、約 2.3 A/dm^2 であった。第二給電部 62b では、第一給電部 62a で生成した 1.35 g/m^2 の酸化皮膜面を通じて給電したことになる。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。

【0142】

(g) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度30℃の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0143】

(h) 中間層（下塗り層）の形成

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で15秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

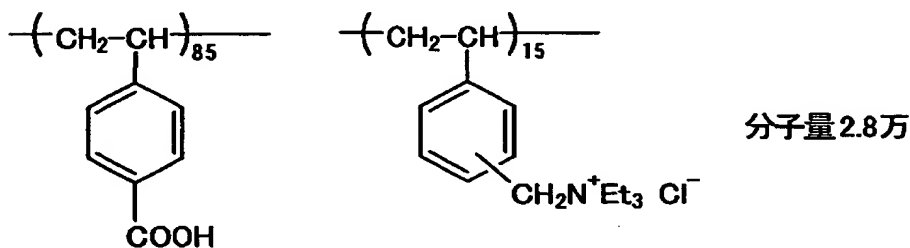
【0144】

<下塗り液組成>

・ 下記高分子化合物	0.3g
・ メタノール	100g
・ 水	1g

【0145】

【化23】



【0146】

(i) 感光層の形成

ついで、下記組成の感光層塗布液1を調製し、下塗りしたアルミニウム支持体上に、この感光層塗布液1を乾燥後の塗布量（感光層塗布量）が1.0g/m²になるよう塗布し、乾燥して感光層を形成させ、実施例1の平版印刷版を得た。

【0147】

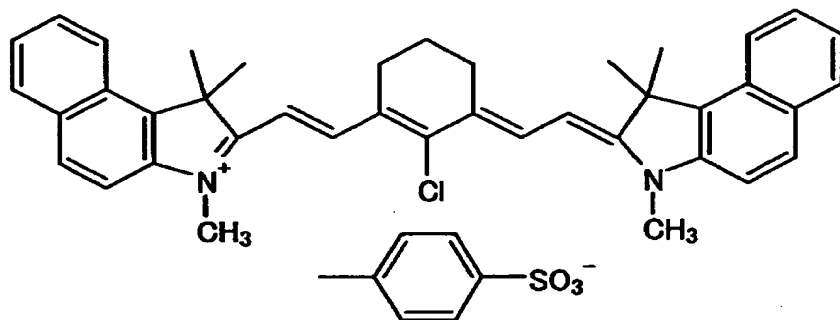
<感光層塗布液 1 組成>

・カプリン酸	0.03 g
・後述する特定の共重合体 1	0.75 g
・ m, p-クレゾールノボラック (m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 3,500、未反応クレゾール 0.5 質量% 含有)	0.25 g
・ p-トルエンスルホン酸	0.003 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03 g
・下記構造式で表されるシアニン染料 A	0.017 g

【0148】

【化 24】

シアニン染料 A



【0149】

・ピクトリアピュアブルー BOH の対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015 g
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業社製)	0.05 g
・γ-ブチルラクトン	10 g
・メチルエチルケトン	10 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	1 g

【0150】

<特定の共重合体 1>

かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた 500 mL 容の三つ口フラスコ

に、メタクリル酸 31.0 g (0.36 mol)、クロロギ酸エチル 39.1 g (0.36 mol) およびアセトニトリル 200 mL を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物をかくはんした。この混合物にトリエチルアミン 36.4 g (0.36 mol) を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で 30 分間混合物をかくはんした。

【0151】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g (0.30 mol) を加え、油浴にて 70℃ に温めながら混合物を 1 時間かくはんした。反応終了後、この混合物を水 1 L にこの水をかくはんしながら投入し、30 分間得られた混合物をかくはんした。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 500 mL でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた (収量 46.9 g)。

【0152】

つぎに、かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた 20 mL 容の三つ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド 4.61 g (0.0192 mol)、メタクリル酸エチル 2.94 g (0.0258 mol)、アクリロニトリル 0.80 g (0.015 mol) および N,N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65℃ に加熱しながら混合物をかくはんした。この混合物に「V-65」(和光純薬社製) 0.15 g を加え、65℃ に保ちながら窒素気流下で、混合物を 2 時間かくはんした。この反応混合物に更に N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド 4.61 g、メタクリル酸エチル 2.94 g、アクリロニトリル 0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミドおよび「V-65」0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、更に、得られた混合物を 65℃ で 2 時間かくはんした。反応終了後、メタノール 40 g を混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水 2 L にこの水をかくはんしながら投入し、30 分間混合物をかくはんした後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより 15 g の白色固体の特定の共重合体 1 を得た。

得られた特定の共重合体 1 の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、53,000 (ポリスチレン標準) であった。

【0153】

(実施例 2 および比較例 1 ~ 4)

上記 (d) アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量を 4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、実施例 2 の平版印刷版を得た。

上記 (d) アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量を 0.2 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、比較例 1 の平版印刷版を得た。

上記 (d) アルカリエッチング処理におけるアルミニウム板の溶解量を 10 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、比較例 2 の平版印刷版を得た。

上記 (i) 感光層の形成における感光層塗布量を 0.5 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、比較例 3 の平版印刷版を得た。

上記 (i) 感光層の形成における感光層塗布量を 4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、比較例 4 の平版印刷版を得た。

【0154】

2. 支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚の測定

平版印刷版を 180° に曲げて露出させた陽極酸化皮膜と感光層の破断面を、日本電子社製の T-20 型走査電子顕微鏡を用いて、倍率 20000 倍で 10 視野観察し、支持体表面の凸部分上の感光層 60 箇所の膜厚のうち薄い方から 6 箇所の膜厚を測定し、平均した。結果を第 1 表に示す。

【0155】

3. 平版印刷版の評価

上記のようにして得られた平版印刷版について、以下の評価を行った。

(1) 現像ラチチュードの評価

平版印刷版を波長 830 nm 、ビーム径 $17 \mu\text{m}$ ($1/e^2$) の半導体レーザ

を用いて、主操作速度 5 m/秒 で版面エネルギー 120 mJ/cm^2 となるように露光した後、富士写真フイルム（株）製の PS 版用現像液 DT-1 を標準使用条件で用いて、自動現像機 900NP により現像した。

【0156】

この後、現像液の電導度を以下のように変化させて現像を行い、現像ラチチュードを求めた。

初めに、現像液を炭酸ガスによって疲労させて電導度を 2 mS/cm 刻みで下げていき、印刷版上の非画像部に目視で残膜が発生した電導度を下限の値とした。

つぎに、標準条件の現像液に富士写真フイルム（株）製の PS 版用補充液 DT-1R を追加して電導度を 2.0 mS/cm 刻みで上げていくと、印刷版上のベタ画像部分の濃度が低下していった。この印刷板を用いて、三菱重工社製のダイヤ 1F-2 型枚葉印刷機により、大日本インキ社製の DIC グラフ G(N) 墨インキを用いて印刷を行い、スタートから 100 枚印刷した後にサンプリングし、ベタ部分の着肉性を目視評価し、着肉不良の発生した電導度を上限値とした。

この下限値と上限値との差を現像ラチチュードと呼び、電導度幅 (mS/cm) で表した。

【0157】

(2) 傷付きにくさの評価

平版印刷版の感光層表面を、木綿製の手袋で 5 往復擦り、そのまま上記標準条件の現像液で現像した。擦った部分が傷付いて白く抜けている程度を目視で観察して評価した。

現像前と全く変化なかったものを○、ほぼ支持体が見えてしまい感光層の色がほとんど見えなかったものを×、その中間レベルを○△、△、△×で表した。

【0158】

評価結果を第 1 表に示す。

本発明の平版印刷版は、現像ラチチュードが広く、かつ、傷付きにくいことが分かる（実施例 1 および 2）。

これに対して、アルカリエッチング処理におけるアルカリエッチング量または

支持体表面の凸部分上の感光層の膜厚が本発明の範囲にない場合は、現像ラチチュードが狭く、傷付きやすい（比較例 1～4）。

【0159】

【表 1】

第 1 表

	アルカリ エッチング量 (g/m ²)	感 光 層 塗 布 量 (g/m ²)	支持体表面の 凸部上の感光 層の膜厚 (μm)	現 像 ラチチュード (mS/cm)	傷付きにくさ
実施例 1	1	1.0	0.2	12	Δ
実施例 2	4	1.0	0.3	16	○Δ
比較例 1	0.2	1.0	0.1	8	×
比較例 2	10	1.0	0.5	8	Δ×
比較例 3	1	0.5	0.05	6	×
比較例 4	1	4.0	2.5	6	Δ×

【0160】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版は、現像液の感度の変動しても、画像抜けや残膜の発生などの現像不良になりにくい広い現像ラチチュードを持ち、かつ、キズ状の画像抜けが発生しにくく通常作業での取り扱いが容易である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の平版印刷版に用いられるアルミニウム支持体の作成における電気化学的な粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図 2】 本発明の平版印刷版に用いられるアルミニウム支持体の作成における電気化学的な粗面化処理に用いられる二つ以上のラジアルドラムローラを連結した装置の概略構成図である。

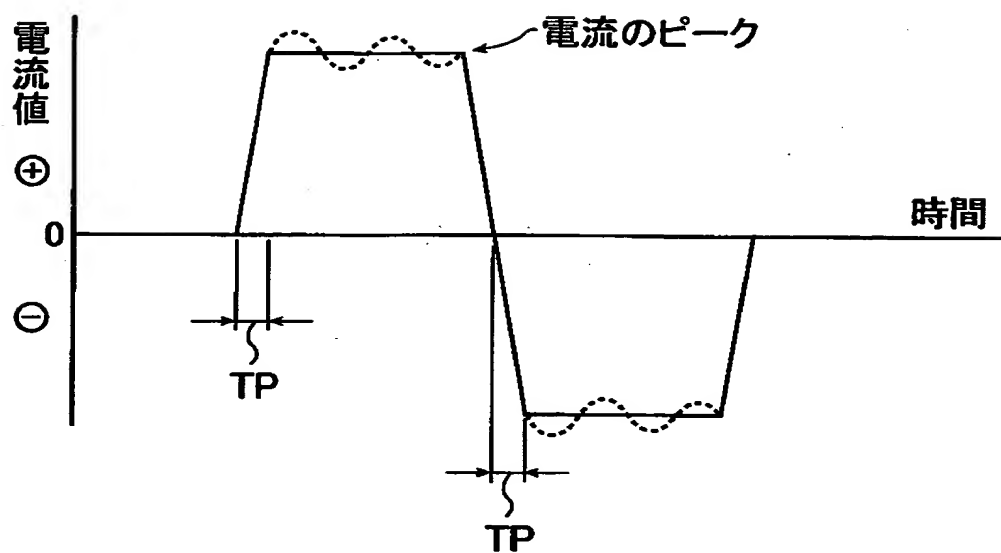
【図 3】 本発明の平版印刷版に用いられるアルミニウム支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる二段給電電解法の陽極酸化処理装置の概略図である。

【符号の説明】

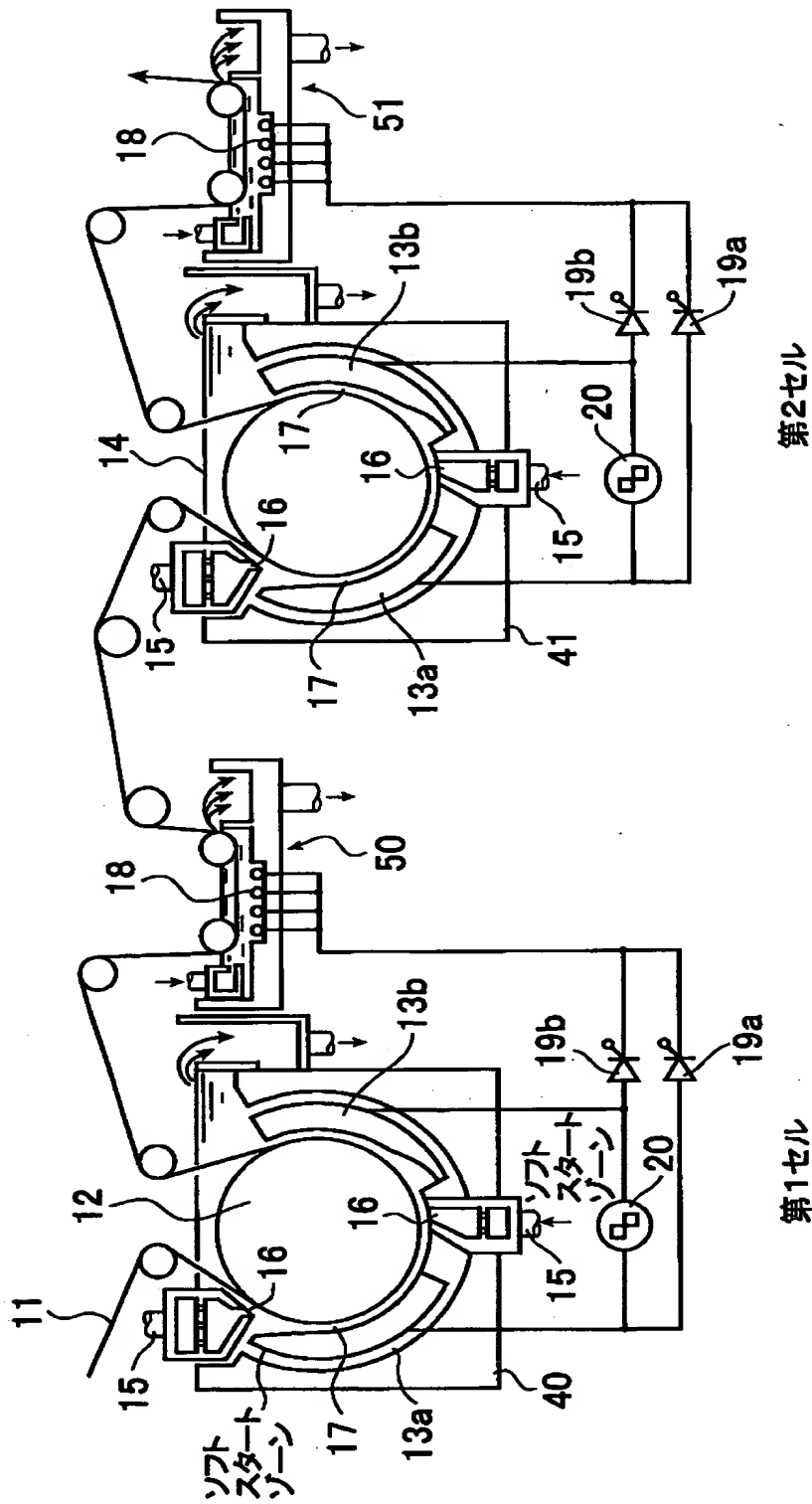
- 1 1 アルミニウム板
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a、1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源
- 4 0、4 1 主電解槽
- 5 0、5 1 補助陽極槽
- 6 2 a 第一給電部
- 6 2 b 第二給電部
- 6 3 a 第一電解部
- 6 3 b 第二電解部
- 6 4 a、6 4 b ニップローラ
- 6 5 a 第一給電電極
- 6 5 b 第二給電電極
- 6 6 a、6 6 b、6 6 c、6 6 d 電解電極
- 6 7 a、6 7 b、6 7 c、6 7 d 電源

【書類名】 図面

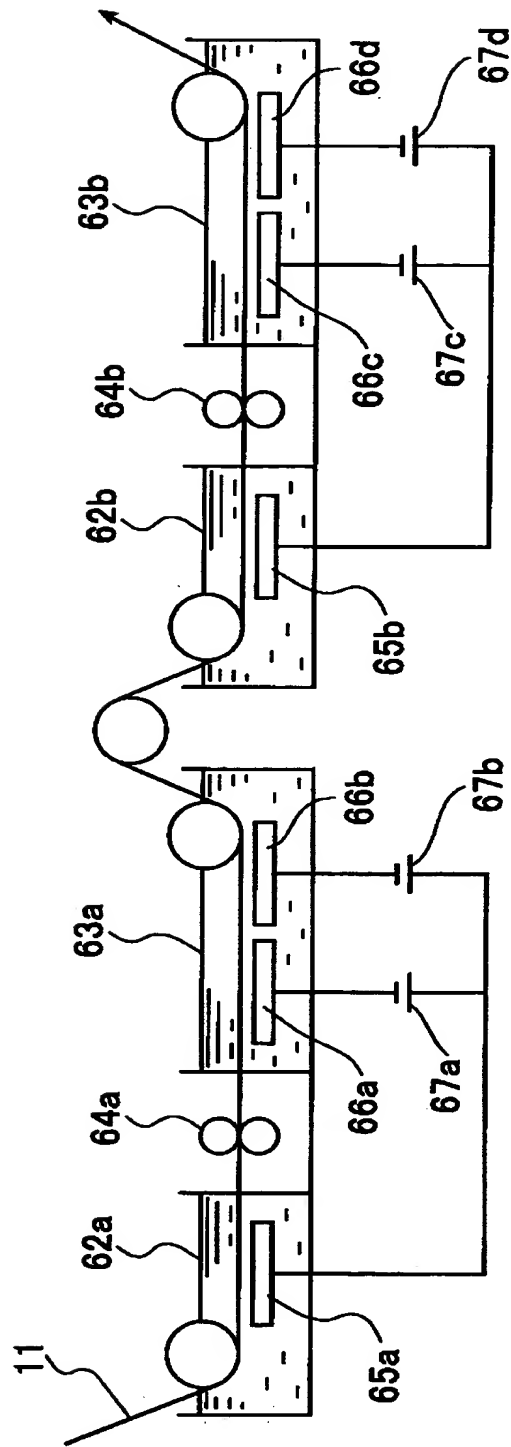
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像液の感度の変動しても現像不良になりにくい広い現像ラチチュードを持ち、かつ、キズ状の画像抜けが発生しにくく通常作業での取り扱いが容易なサーマルタイプのポジ型平版印刷版の提供。

【解決手段】 アルミニウム板に粗面化処理、アルカリエッチング処理および陽極酸化処理をしてなるアルミニウム支持体上に、アルカリ易溶性の中間層および加熱によりアルカリ可溶化する感光層を順次設けてなる平版印刷版であって、

該アルカリエッチング処理におけるアルカリエッチング量が $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ であり、かつ、支持体表面の凸部分上の該感光層の膜厚のうち薄い方から 10% 以内にあるものの平均が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする平版印刷版。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社